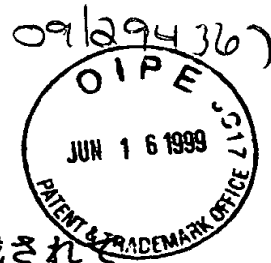


日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Cto 1347005 / yk



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 4月19日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第110285号

出願人

Applicant(s):

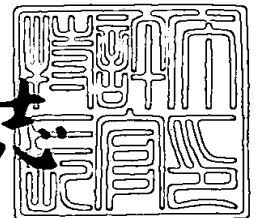
キヤノン株式会社

RECEIVED
JUN 18 1999
GPO 1700

1999年 5月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建志



出証番号 出証特平11-3031715

【書類名】 特許願

【整理番号】 3927006

【提出日】 平成11年 4月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 プラズマ処理方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 森山 公一朗

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岡部 正太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 幸田 勇蔵

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 尾崎 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 芳里 直

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内
【氏名】 丹羽 光行
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 青田 幸人
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 金井 正博
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代理人】
【識別番号】 100096828
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 敬介
【電話番号】 03-3501-2138
【選任した代理人】
【識別番号】 100059410
【弁理士】
【氏名又は名称】 豊田 善雄
【電話番号】 03-3501-2138
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 004938
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

特平 1 1 - 1 1 0 2 8 5

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマ処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体または膜をプラズマ処理するための処理空間と該処理空間を排気するための排気手段とを有する処理装置におけるプラズマ処理方法であって、上記処理空間と排気手段とを結ぶ排気配管中に、該処理空間から排気された未反応ガス及び副生成物の少なくとも一方に化学反応を生起させる化学反応生起手段を配設し、上記処理空間よりプラズマ状態を維持した排気を該化学反応生起手段へ導入し、該化学反応生起手段において上記プラズマの発光強度が 5 0 % 以上減衰することを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項 2】 前記化学反応生起手段が、触媒、加熱触媒、発熱体の少なくとも一つを構成部材として含む請求項 1 記載のプラズマ処理方法。

【請求項 3】 前記未反応ガス及び副生成物が、シリコンを含有している請求項 1 記載のプラズマ処理方法。

【請求項 4】 前記プラズマ処理が、膜堆積、ドーピング、エッチング、H₂プラズマ処理の少なくとも一つを含む請求項 1 記載のプラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子等の製造プロセスにおいて、プラズマ C V D 法、スパッタ法、エッチング法等の基体や膜をプラズマ処理する方法に関し、特に、処理後の排気中の未反応ガスや副生成物の低減を図ったプラズマ処理方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

プラズマ処理は、電磁波、熱、光などの光エネルギーを用いて処理するための原料気体を励起してプラズマ化し、該プラズマを目的の基板（基体）に曝すことで膜堆積、ドーピング、エッチング等の処理を施すことができ、一般的に広く用いられている。

【0 0 0 3】

例えば、プラズマCVD法は、プラズマ処理チャンバー内に原料ガスを導入すると同時に排気手段により減圧にして、直流電力または、高周波、マイクロ波電力を印加して原料ガスをプラズマ様に電離、解離、励起させて、基板上に堆積膜を形成させるものである。従来、プラズマCVD法においては、平行平板電極を用い、グロー放電や或いは高周波を用いたRF放電を使用してきた。

【0004】

これら平行平板電極を用いた放電法の他に、熱エネルギーにより化合物ガスを分解し堆積させる方法も利用されてきた。熱エネルギーを利用する方法では、原料として Si_2H_6 等の比較的分解温度の低いガスを使用し、プラズマ処理チャンバー自体を加熱してガス分解を行うHot Wall法や、基板を加熱し同様の効果を得る熱CVD法がある。さらに、シリコン結晶の融点以上に加熱したタングステンフィラメントのような金属フィラメントを用いることで薄膜堆積を行うホットワイヤCVD法がある。また基板表面に紫外線等の光を照射することで、原料ガスを分解し、堆積膜を形成する光CVD法がある。

【0005】

ドライエッチング法は非晶質半導体薄膜、微結晶半導体薄膜、絶縁体薄膜等の堆積膜を一度形成した後で、所望のパターンや膜厚に処理するための堆積膜処理方法として一般的である。

【0006】

シリコン系非晶質または微結晶半導体薄膜を形成する場合には、原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 Si_2F_6 などが使われている。またドーピングガスとしては、 BF_3 、 B_2H_6 、 PH_3 などが使われている。また、シリコンゲルマニウム系非晶質薄膜または微結晶薄膜の形成には、前記ガスに加えて、原料ガスとして、 GeH_4 ガスがよく使われる。チャンバー内の（プラズマ）圧力は直流から高周波までの電力供給の場合に0.1 Torr～10 Torr程度である。マイクロ波電力を供給する場合には、0.001 Torr～1 Torr程度である。また、基板温度は200～400℃に加熱する。

【0007】

ここで、代表的な堆積膜形成方法の一つである、プラズマCVD法による装置

を用いた一般的な非晶質シリコン薄膜の作製例を、図2を参照して説明する。図2は当該装置の模式的断面図である。図2中、1はプラズマ処理チャンバー、2は排気手段（ロータリーポンプ、及びメカニカルブースターポンプ）、3は排気配管、4はコンダクタンス調整バルブ、5はカソード電極、6は高周波電源、7は高周波導入部、8は基板（基体）、9は基板ホルダー、10はガス導入部、11は圧力計、12は放電領域、15は配管ヒーターである。

【0008】

基板ホルダー9に基板8を固定し、処理空間であるプラズマ処理チャンバー1の基板出し入れ口（不図示）を閉じて、排気手段2により減圧になるように排気する。基板8は基板ホルダー9に固定された基板ヒーター（不図示）によって堆積膜形成条件の温度に加熱する。プラズマ処理チャンバー1内の放電領域12には、ガスボンベ（不図示）からガス流量コントローラー（不図示）を介して流量を制御された複数の堆積膜形成用原料ガス（ SiH_4 、 Si_2H_6 、 H_2 、ドーピングガス）が混合されてガス導入部10を通して供給される。カソード電極5に高周波電源6から高周波（13.56MHz）を印加し、カソード電極5に対向する基板8及び基板ホルダー9をアノード電極として両電極の間の放電領域12に放電を生起させる。

【0009】

チャンバー1内のガスは排気手段2により、排気配管3を通して排気され、常に新たに供給されるガスと入れ替わっている。放電領域12の圧力は圧力計11によりモニターされ、その圧力信号をもとに排気配管3の経路に設けられたコンダクタンス調整バルブ4の開度を調整して放電領域12内の圧力を一定に制御する。堆積膜形成用原料ガスは放電領域12内に生起されたプラズマ中で解離、電離、励起され、基板8上に堆積膜を形成する。

【0010】

上記コンダクタンス調整バルブ4は、原料ガスの流量によらず、所望の圧力に調整するのに有用である。コンダクタンス調整バルブ4は排気配管3の断面積を変化させることで排気コンダクタンスを増減するものである。

【0011】

堆積膜形成終了後は、原料ガスの供給を停止し、新たにパージガス（He、Ar等）を導入して、プラズマ処理チャンバー1内や排気手段2に残留した原料ガスを十分に置換する。パージ終了後、プラズマ処理チャンバー1が冷えるのを待って、大気圧に戻して基板8を取り出す。

【0012】

プラズマ処理チャンバー1から排気手段2に至る排気配管3上に設けられた配管ヒーター15において、排気配管3の温度を上昇させることにより副生成物を分解、反応させて除去している。ここで言う副生成物とは、 SiH_4 系のガスを使用する場合、放電条件（圧力、ガス流量、電力値）によってプラズマ中で発生し、電極上や、基板ホルダー、チャンバー壁、排気配管壁、バルブ表面に付着または堆積する粉体のことである。従来、この副生成物の除去には配管ヒーター15による温度の上昇により分解、反応させて除去する方法がとられている。

【0013】

また、特開平8-218174号公報には、排気配管上にさらにトラップを設け、プラズマ処理チャンバーとトラップ間を加熱することで副生成物の排気配管壁への付着を防止すると共にトラップにおいて冷却することで副生成物を析出、凝集させる方法が開示されている。さらに、特開平7-1130674号公報には、排気配管上のトラップに対向電極を設け、放電により未反応ガスと副生成物を硬質な膜としてトラップ壁面に堆積させる方法が開示されている。また、特開平4-136175号公報には、プラズマを生起させて未反応ガスを反応させて膜形成を行う反応室を設け、未反応ガスを減少させる方法が開示されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

従来のプラズマ処理方法においては、処理室（処理チャンバー）内で励起された活性ガスや未反応ガスが反応を進行することによって、処理室内の放電領域直後から排気配管や排気手段を含めた排気経路において副生成物となって堆積し、該副生成物の被処理基板への悪影響や、排気配管、排気手段に付着することによる装置へのダメージが問題となっている。

【0015】

例えば、処理室や排気配管内に付着した副生成物は、ガスを吸着したり処理室内を浮遊し、コンタミネーションやダストとして被処理基板に取り込まれ、基板に堆積膜を形成する場合には堆積膜の諸特性に悪影響を与える場合がある。プラズマCVD、ドーピング、ドライエッチング、 H_2 等のプラズマ処理方法の違いによって、副生成物は質、量ともに変化するものの同様の影響を与える。

【0016】

また、排気手段に付着した副生成物は、排気手段としてはロータリーポンプを用いた場合にはポンプオイルの粘度を著しく大きくしたり、メカニカルブースターポンプやドライポンプを用いた場合にはローターに付着して回転不良の原因となることがある。

【0017】

さらに、排気配管に付着した副生成物は、排気配管の壁面やバルブ類に付着、堆積した場合、排気配管やバルブの有効断面積が小さくなって排気コンダクタンスが小さくなる。この過程が進行すると、排気配管が閉塞して処理室内の所望の処理圧力（プラズマ処理条件）が得られなくなることがある。また、コンダクタンス調整バルブの動作不良を引き起こすこともある。

【0018】

副生成物の除去方法としては、ドライエッチング法も知られている。ドライエッチング法は、プラズマ処理チャンバー内で放電し、寿命の長いエッチングガスのラジカルによって、排気配管中の副生成物をエッチングする方法や、排気配管内で放電を生起させてエッチングを行う方法がある。しかしながら、エッチングを行う場合には、チャンバー部材、排気配管材、ポンプの耐食性を考慮しなければならない。また、エッチング残渣物や副生成物が堆積膜形成時に与えるコンタミネーションとしての影響を心配しなければならない。

【0019】

また、トラップ内部に平行平板電極を設置し、グロー放電や或いは高周波を用いたRF放電を使用して未反応の化合物ガスを分解しトラップ中に堆積させる方法が利用されてきた。しかしながら、未反応の化合物ガスを分解し、トラップの壁面に堆積させる速度が遅いために、副生成物は排気ポンプにまで運ばれてしま

うことが問題となっていた。また、トラップ内部に平行平板電極を設置するため、ある程度の空間を必要とし、トラップの設置に自由度がなかった。

【0020】

また、処理室内のプラズマ処理方法として、ドライエッチングを行う場合、副生成物としての残渣物が排気配管や排気手段に堆積し、それらを腐食したり、有害なために分解メンテナンスを困難にさせていた。

【0021】

現在、プラズマ処理により半導体薄膜形成を始め、様々な工業的利用が行われているが、さらなる大面積化、長時間成膜、高速処理が要求されており、それに伴う排気系での副生成物の堆積量の増大が懸念される。しかし、上記した従来の方法では副生成物の堆積防止能が不十分となる場合がある。

【0022】

本発明の目的は、プラズマ処理を行う際に発生する、未反応ガスと副生成物を十分に効率良く除去し、排気配管やバルブ、ポンプでの腐食や副生成物の堆積を防止し、長期にわたってメンテナンス頻度を低減し、稼働率向上、装置の簡略化が可能で大面積基板を処理できるプラズマ処理方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために以下の構成をとったものである。

【0024】

即ち本発明は、基体または膜をプラズマ処理するための処理空間と該処理空間を排気するための排気手段とを有する処理装置におけるプラズマ処理方法であって、上記処理空間と排気手段とを結ぶ排気配管中に、該処理空間から排気された未反応ガス及び副生成物の少なくとも一方に化学反応を生起させる化学反応生起手段を配設し、上記処理空間よりプラズマ状態を維持した排気を該化学反応生起手段へ導入し、該化学反応生起手段において上記プラズマの発光強度が50%以上減衰することを特徴とする。

【0025】

本発明において、前記化学反応生起手段としては、触媒、加熱触媒、発熱体の

少なくとも一つを構成部材として含むものが好ましい。また、本発明は前記未反応ガス及び副生成物が、シリコンを含有している場合に特に有効である。さらに、本発明は、前記プラズマ処理が、膜堆積、ドーピング、エッチング、 H_2 プラズマ処理の少なくとも一つを含む場合に好ましく適用される。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、実施形態を挙げて説明する。図1は本発明のプラズマ処理方法のうち、プラズマCVD法を用いた装置の一実施形態の模式的断面図である。図1中、図2の装置と同じ部材には同じ符号を付し、説明を省略する。また、図1中、13a～13cは本発明にかかる化学反応生起手段である。

【0027】

化学反応生起手段13a～13cは、処理室（プラズマ処理チャンバー1）から排気される未反応ガス及び副生成物の少なくとも一方に化学反応を起こさせるために設けられる。該化学反応生起手段13a～13cの構成部材としては、触媒、加熱触媒、発熱体が好ましく用いられ、例えば、タングステン、モリブデン、レニウム、白金等の材料を、フィラメント状、棒状、面状或いはフィラメントを螺旋状に巻いたものを単数乃至複数本設置し、該フィラメント状にAC電力を通电することで、プラズマの透過を遮断することができる。また、AC電力を増加してフィラメントを高温化することによって遮断能力を増大できる。また、外部から電磁波、超音波などを印加して加熱したり、前記部材そのものにAC、DC、高周波電力などを通电して発熱させても良い。

【0028】

プラズマ処理を行う放電領域12は、平行平板型の電極（カソード電極5及びアノード電極を兼ねた基板8と基板ホルダー9）を用いて電磁波を供給する方式を用いているが、放電領域12に棒状のアンテナを設置したり、導波管から窓を通して電磁波を供給することもできる（また、プラズマ発生源として電磁波以外の手段を用いることもできる）。

【0029】

プラズマCVDによって堆積膜を形成するとき、例えばシラン（ SiH_4 ）、

ジシラン (Si_2H_6) 等の原料ガスを用いて非晶質シリコン膜を堆積する場合、従来は排気配管 3 の副生成物の付着を定期的に取り除く必要があったが、成膜後の当該副生成物の除去作業には特殊な工夫が必要であった。本発明においては、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c へ導入された未反応ガスや副生成物は、触媒作用、熱分解、熱電子照射、電子線照射等の化学反応によって、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c 周囲の排気配管 3 の壁面へ安定な硬質な膜として堆積されるために容易に除去作業を行うことができる。

【0030】

カソード電極 5 と、アノード電極としての基板 8 及び基板ホルダー 9 との間が放電領域 12 であって、プラズマは主に放電領域 12 において発生するが、プラズマの寿命やガスの流速、電磁波が放電領域 12 以外へ回り込む量などに関係して、少なからず排気配管 3 側へプラズマが伸長している。

【0031】

本発明者等は、放電領域 12 から伸長するプラズマと化学反応生起手段 13 a ~ 13 c との関係が、未反応ガス及び副生成物の処理能力に大きく影響することを見出した。即ち、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c の放電領域 12 側にはプラズマが存在し、且つ排気手段 2 側にはプラズマが存在しないように装置を構成することによって、導入された未反応ガス及び副生成物を化学反応生起手段 13 a ~ 13 c 近傍の排気配管に膜として堆積させたり不活性化させることで、排気配管と排気手段を含めた排気経路への副生成物付着及び未反応ガスによるダメージ付加を防止することができる。

【0032】

ここで、本発明で言うプラズマとは、プラズマ化した処理ガスの発光を伴う部分のことである。本発明のプラズマ発光の波長とは、可視光範囲をさしており、その発光強度は分光器で容易に計測することができる。発光強度の測定は、排気配管 3 の側面に測定ライン 14 に沿って設けられた複数の微小な貫通穴から取り出したサンプル光を石英ファイバ（不図示）を通して大気中へ取り出し、分光器（不図示）にて前記波長範囲の積分強度を記録することによって行われる。

【0033】

測定ライン 14 と放電領域 12 の排気手段 2 側端面とが交わる点を E とし、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c の放電領域 12 側を点 A、排気手段 2 側を点 B とする。本発明の化学反応生起手段 13 a ~ 13 c について、放電領域 12 から伸長するプラズマが化学反応生起手段 13 a ~ 13 c の放電領域 12 側、即ち点 A に達するように放電領域 12 に接近させて配置し、且つ、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c の排気手段 2 側、即ち点 B へ透過するプラズマが低減するように構成、動作させることによって本発明は効果的に作用する。

【0034】

本発明において、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c によるプラズマの減衰量（減少量）は、好ましくは発光強度が完全に 0（減少率 100%）となることが望ましいが、少なくとも発光強度が 50% 以下（減少率が 50% 以上）となれば良く、好ましくは発生強度が 10% 以下（減少率が 90% 以上）となるように構成することにより、本発明の効果を顕著に得ることができる。

【0035】

また、本発明の化学反応生起手段 13 a ~ 13 c は、放電領域 12 の端部から 150 mm 以内に設けることが該手段を効率良く機能させると言う点から好ましい。化学反応生起手段 13 a ~ 13 c が放電領域 12 の端部から離れすぎると、成膜条件（処理条件）によっては、放電領域 12 の端部と化学反応生起手段 13 a ~ 13 c との間に副生成物が堆積して排気コンダクタンスを変化させてしまう場合がある。

【0036】

本発明のプラズマ処理方法に用いられる原料ガスとしては、例えば、シラン（ SiH_4 ）、ジシラン（ Si_2H_6 ）等の非晶質シリコン形成用原料ガス、ゲルマン（ GeH_4 ）等の原料ガス、及びこれらの混合ガスが挙げられる。また上記原料ガスの希釈ガスとしては、 H_2 、Ar、He 等が挙げられる。また、ドーピングを目的としてジボラン（ B_2H_6 ）、フッ化ホウ素（ BF_3 ）、ホスフィン（ PH_3 ）等のドーパントガスを同時に放電空間（成膜空間）に導入しても良い。

【0037】

また、本発明のプラズマ処理方法に用いられるエッチングガスとしては、例え

ば、 CF_4O_2 、 $\text{CH}_x\text{F}_{(4-x)}$ 、 $\text{SiH}_x\text{F}_{(4-x)}$ 、 $\text{SiH}_x\text{Cl}_{(4-x)}$ 、 $\text{CH}_x\text{Cl}_{(4-x)}$ 、（但し、 $x=0, 1, 2, 3, 4$ とする）、 ClF_3 、 NF_3 、 BrF_3 、 IF_3 等のエッチングガス及びこれらの混合ガスが挙げられる。

【0038】

また本発明のプラズマ処理方法に用いられる基板（基体）材料としては、例えばステンレス、Al、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pd、Fe等の金属、これらの合金または表面を導電処理したポリカーボネート等の合成樹脂、ガラス、セラミック、紙等が本発明において用いられる。

【0039】

【実施例】

（実施例1）

図1に示したプラズマ処理装置を用いて、150mm角のガラス基板上に非晶質シリコン半導体の堆積膜を形成した。プラズマ処理条件は、 SiH_4 を10 sccm、 H_2 を200 sccm混合した原料ガスをガス導入部10から導入し、プラズマ処理チャンバー1内部の圧力を1 Torr、基板温度を250℃に保持して、13.56MHz、50WのRF高周波を高周波導入部7を通してカソード電極5に印加した。排気手段2として、ロータリーポンプとメカニカルブースターポンプを用いた。排気配管3として、縦20mm×横200mmの角柱状の配管を十分に清掃して用いた。化学反応生起手段13a～13cとして、直径1mmで長さ500mmの3本のモリブデン線を直径5mmの螺旋状に巻いたコイルの長手方向が図1の紙面の垂直方向になるように設置し、それぞれにDC電力を200W印加して加熱した。放電領域12の端部から、排気手段2の方向へ8mm～14mmの位置に化学反応生起手段13a～13cを設置した。

【0040】

図4にプラズマ発光強度の測定値を示す。図中、縦軸は放電領域12の端部である点Eにおける発光強度を100%とした相対発光強度であり、横軸は測定ライン14上の点Eを0とした距離であって、離散的な測定値をスプライン補間してプロットした。発光強度は、プラズマ処理チャンバー1及び排気管3に設けられた石英ファイバからの光を、瞬間マルチ分光測定器を用いて400nm～80

0 nmの波長範囲の積分強度として測定した。また、図4中の実線は本例による発光強度であり、点線が化学反応生起手段13a～13cを設置しない以外は同じ構成の装置を用いた場合の発光強度である。距離のマイナス側は放電領域12の内部の発光強度を意味し、ほぼ点Eの強度と同等であった。

【0041】

点A及び点Bで測定した相対強度値を表1に示す。化学反応生起手段13a～13cを設置しない場合では、点Eから排気手段2側へ距離が離れるに従って緩やかに発光強度が減少している。これは放電領域12からプラズマが伸長していることを意味する。これに対し、本例においては化学反応生起手段13a～13c前後において発光強度が約15%（減少率85%）にまで減少した。点Eから8mm（点A）及び14mm（点B）における相対強度、減少率及び副生成物の付着度を基にした評価を表1に示す。

【0042】

本例では、1サイクルあたりのプラズマ処理時間（成膜時間）は1時間であり、このサイクルを10回繰り返したが、コンダクタンス調整バルブ4や排気手段2の動作不良は発生せず、プラズマ処理チャンバー1の圧力調整に問題はなかった。図7にコンダクタンス調整バルブ4の開口率の成膜回数による変化を示す。図中、実線が本例によるもので、開口率は一定で繰り返し処理を終了するまで変化しなかった。

【0043】

各サイクルで得られた非晶質シリコン膜の膜厚の面内ムラはそれぞれ2%以内で再現性が良く、電気伝導度及びキャリア走行性の均一性は良好であった。

【0044】

また、排気配管3の壁面にはポリシランなどの容積の大きい副生成物は堆積せず、硬質のシリコン膜が薄く堆積していたため、プラズマ処理終了後のメンテナンスが容易であり、メンテナンスを行わなくともさらに処理を続けることができる状態であった。また、ロータリーポンプのオイルの劣化、粘度上昇は見られなかった。

【0045】

(比較例 1)

比較のために、図 1 の化学反応生起手段 1 3 a と 1 3 c を取り外し、1 3 b のみを用いた状態で、実施例 1 と同様のプラズマ処理を繰り返した。即ち、モリブデン線を 1 本のみ配置し、印加する DC 電力は 3 0 0 W とした。その他のプラズマ処理条件は実施例 1 と同じである。

【0 0 4 6】

この時の相対発光強度を図 4 に一点鎖線で示し、点 A 及び点 B のおける値を表 1 に示す。本例においては、化学反応生起手段 1 3 b の前後において若干のプラズマの減少が見られるが、減少率は約 1 1 % にとどまり、本発明の減少率 (5 0 % 以上) に満たない。本例においても複数回プラズマ処理を繰り返したが、コンダクタンス調整バルブ 4 の開口率が増大する傾向にあった。開口率の変化を図 7 に一点鎖線で示す。2 3 回目あたりから開口率が 1 0 0 % となり、それ以降はチャンバー 1 内の圧力が上昇して所望の圧力を保つことができなくなり、3 0 回で処理を中止した。

【0 0 4 7】

1 回目のプラズマ処理においても、排気配管 3 の壁面に粉体状のポリシランの付着が観測されたが、プラズマ処理中止後にメンテナンスを行ったところ、排気配管 3 がほぼ閉塞していた。

【0 0 4 8】

また、5 回目のプラズマ処理で得られた非晶質シリコン膜の膜厚は、基板の端部で薄くなっており、面内のムラとしては 1 0 % であった。また、2 0 回目のプラズマ処理で得られた膜の堆積面にはポリシランの付着が見られ、膜が白濁していた。また、ロータリーポンプのオイルにはポリシランが混入し粘度が上昇した。

【0 0 4 9】

(比較例 2)

さらに比較のために、図 3 に示すように、化学反応生起手段 1 3 a ~ 1 3 c を放電領域 1 2 の端部から 4 4 mm ~ 5 0 mm の位置にずらせて設置し、実施例 1 と同様のプラズマ処理を行った。

【0050】

この時の発光強度を図5に一点鎖線で示し、点Eから44mm（点C）及び50mm（点D）での値を表1に示す。化学反応生起手段13a～13cの前後において減少が見られるが、減少率は約48%であり、本発明の減少率には満たない。コンダクタンス調整バルブ4については、図7に破線で示すように、比較例1より傾きは小さいが、処理の繰り返しによって開口率が増大する傾向が見られた。開口率は70回目あたりから100%となり、それ以降は開口率100%でもチャンバー1内の圧力を保つことができなくなり、75回目でプラズマ処理を中止した。

【0051】

プラズマ処理中止後にメンテナンスを行ったところ、図3に示すように、排気配管3に副生成物16（ポリシラン）が堆積し、ほぼ閉塞していた。

【0052】

（実施例2）

実施例1と同様に、図1に示したプラズマ処理装置を用いて、30cm角のガラス基板上に非晶質シリコン半導体の堆積膜を形成したが、堆積速度を速めるために、 SiH_4 を50sccm、 H_2 を300sccm、RF高周波を150W印加した。また、化学反応生起手段13a～13cに印加するDC電力をそれぞれ500Wとした。その他の条件は実施例1と同じである。

【0053】

この時の相対発光強度を図6の実線に示し、点A及び点Bでの値を表1に示す。化学反応生起手段13a～13cの前後において発光強度の減少率が約94%に達し、好ましい減少率を十分満たしている。また、化学反応生起手段13a～13cを設置しなかった場合の強度を点線で示す。実施例1において化学反応生起手段13a～13cを設置しなかった場合（図4の点線）と比較して、プラズマ処理条件が変わったため、よりプラズマが排気手段側へ伸長していることがわかる。

【0054】

本例でもプラズマ処理を100回繰り返したが、コンダクタンス調整バルブ4

や排気手段 2 の動作不良は発生せず、プラズマ処理チャンバー 1 の圧力調整に問題はなかった。このように、プラズマ処理（堆積）速度を増した場合においても、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c における発光強度を十分に減少することによって、本発明が効果的となることがわかる。

【0055】

各サイクルで得られた非晶質シリコンの膜厚の面内ムラはそれぞれ 3 % 以内で、電気伝導度及びキャリア走行性の均一性は良好であった。

【0056】

また、排気配管 3 の壁面には容積の大きい副生成物は堆積せず、硬質のシリコン膜が薄く堆積していたため、プラズマ処理終了後のメンテナンスも容易であった。

【0057】

（比較例 3）

本例では、化学反応生起手段 13 a ~ 13 c については実施例 1 と同様の装置構成、配置（但し、コイル状に巻いていない直線状の 3 本のモリブデン線を点 A 及び点 B の間に配置）とし、プラズマ処理条件を、実施例 1 より高速処理である実施例 2 と同様とした。この時の相対発光強度を図 6 に一点鎖線で示し、点 A 及び点 B での値を表 1 に示す。化学反応生起手段 13 a ~ 13 c の前後において減少が見られるが、約 33 % と本発明の減少率には満たない。

【0058】

コンダクタンス調整バルブ 4 については、35 回目あたりから開口率が 100 % となり、それ以降はチャンバー 1 内の圧力が上昇して所望の圧力を保つことができなくなり、40 回目でプラズマ処理を終了した。処理終了後にメンテナンスを行ったところ、排気配管 3 がほぼ閉塞していた。

【0059】

（実施例 3）

図 1 に示した装置を用いて、予めガラス基板上に形成されている非晶質シリコン膜をドライエッチングした。非晶質シリコン膜が形成されている基板を基板ホルダー 9 に設置し、ガス導入部 10 からエッチングガスとして SiF_4 を 20 s

c c m 導入して、R F 電力をカソード電極 5 へ印加することで放電を生起した。放電によるエッチングレートが $5 \text{ \AA} / \text{sec}$ になるように R F 電力を制御した。化学反応生起手段 1 3 a ~ 1 3 c の構成、設置位置、印加電力は実施例 1 と同じである。この時の化学反応生起手段 1 3 a ~ 1 3 c の前後での相対発光強度及び減少率、評価を表 1 に示す。

【0060】

1 回のプラズマ処理での堆積膜形成時間は 2 時間とし、このサイクルを 1 0 0 回繰り返したが、プラズマ処理後の圧力調整に問題はなく、コンダクタンス調整バルブ 4 の動作不良も発生しなかった。

【0061】

(比較例 4)

実施例 3 と同様の工程を、比較のために化学反応生起手段 1 3 a ~ 1 3 c を構成するモリブデン線に電力供給せずに行った。6 0 回目でコンダクタンス調整バルブが動作不良となり、また排気配管 3 には大量の副生成物が粉体として堆積していた。

【0062】

【表 1】

	相対発光強度 (%)		減少率 (%)	評価
	A または C	B または D		
実施例 1	96	14	85	○
比較例 1	96	85	11	×
比較例 2	2.5	1.3	48	△
実施例 2	99	6	94	○
比較例 3	99	66	33	×
実施例 3	90	8	91	○
比較例 4	90	75	17	×

【0063】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のプラズマ処理方法によれば、装置への副生成物の堆積を防止することができ、排気配管の閉塞や、排気手段の動作不良、副生成物の浮遊が抑制されると共に、プラズマ処理の品質、均一性、再現性を向上し、処理条件を経時変化なく実現することができる。また、メンテナンスの頻度を減らすことで稼働率が高く、メンテナンスの容易なプラズマ処理方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のプラズマ処理方法を適用したプラズマ処理装置の一実施形態の模式的断面図である。

【図 2】

従来のプラズマ処理方法を適用したプラズマ処理装置の一例の模式的断面図である。

【図 3】

本発明の比較例で用いたプラズマ処理装置の処理後の模式的断面図である。

【図 4】

本発明の実施例 1 及び比較例 1 における排気配管内のプラズマ発光強度を示す図である。

【図 5】

本発明の実施例 1 及び比較例 2 における排気配管内のプラズマ発光強度を示す図である。

【図 6】

本発明の実施例 2 及び比較例 3 における排気配管内のプラズマ発光強度を示す図である。

【図 7】

本発明の実施例 1 及び比較例 1, 2 におけるコンダクタンス調整バルブの開口率のプラズマ処理回数による変化を示す図である。

【符号の説明】

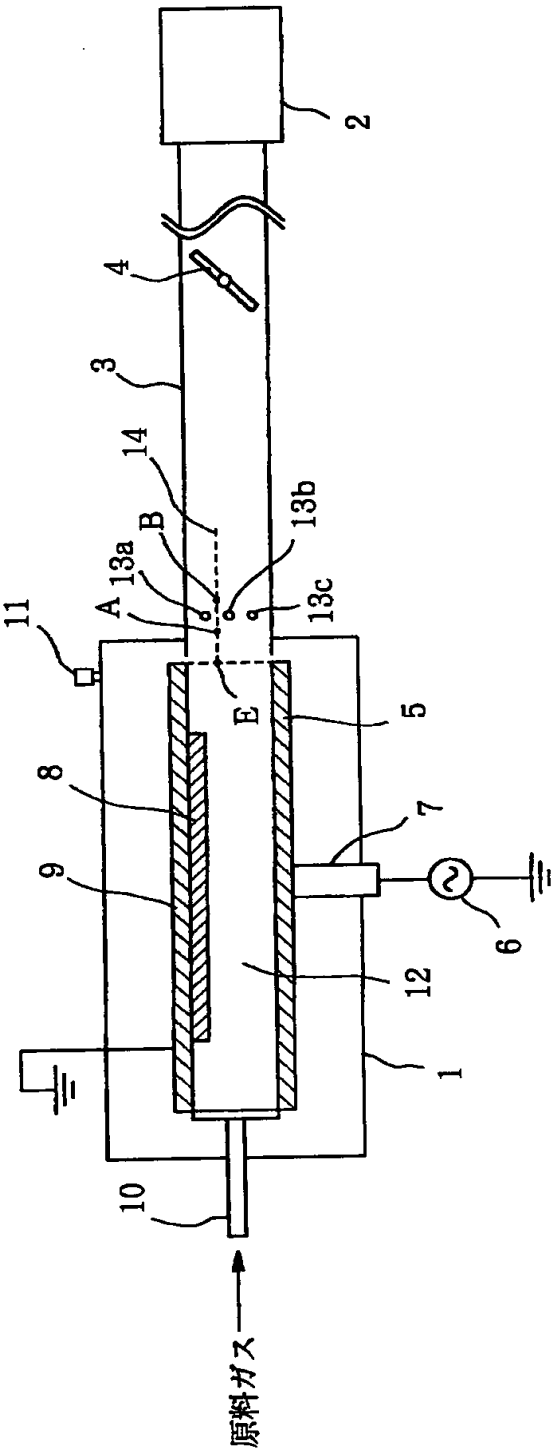
- 1 プラズマ処理チャンバー

- 2 排気手段
- 3 排気配管
- 4 コンダクタンス調整バルブ
- 5 カソード電極
- 6 高周波電源
- 7 高周波導入部
- 8 基板
- 9 基板ホルダー
- 10 ガス導入部
- 11 圧力計
- 12 放電領域
- 13 a～13 c 化学反応生起手段
- 14 測定ライン
- 15 配管ヒーター
- 16 副生成物

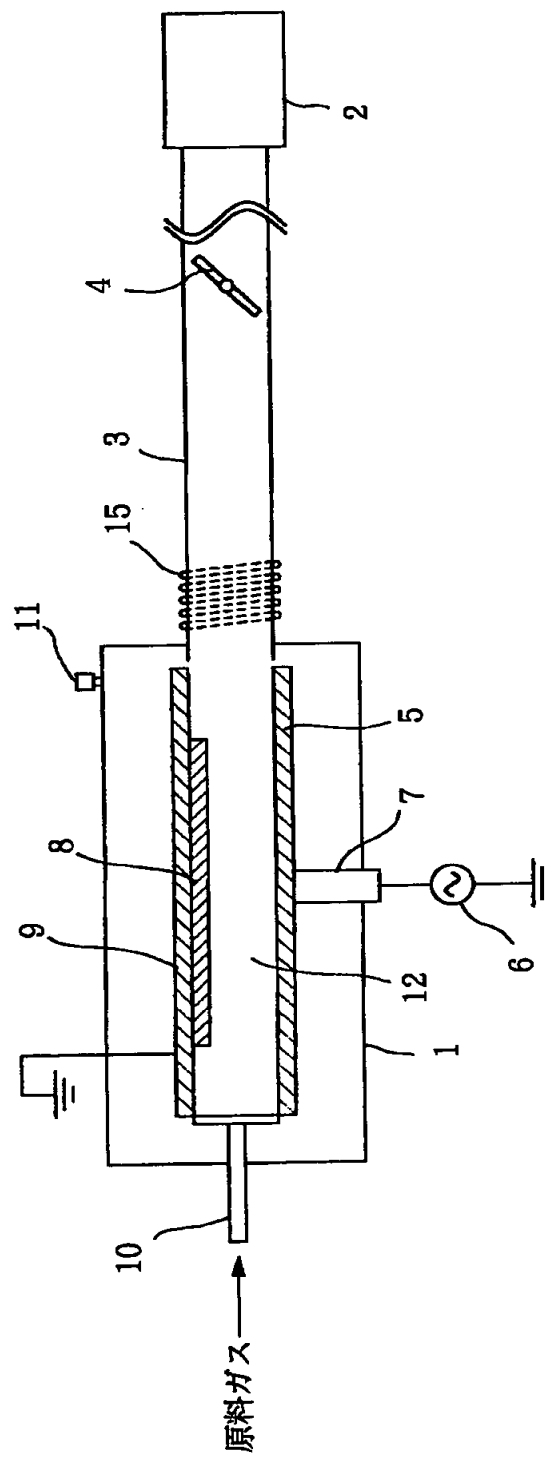
【書類名】

図面

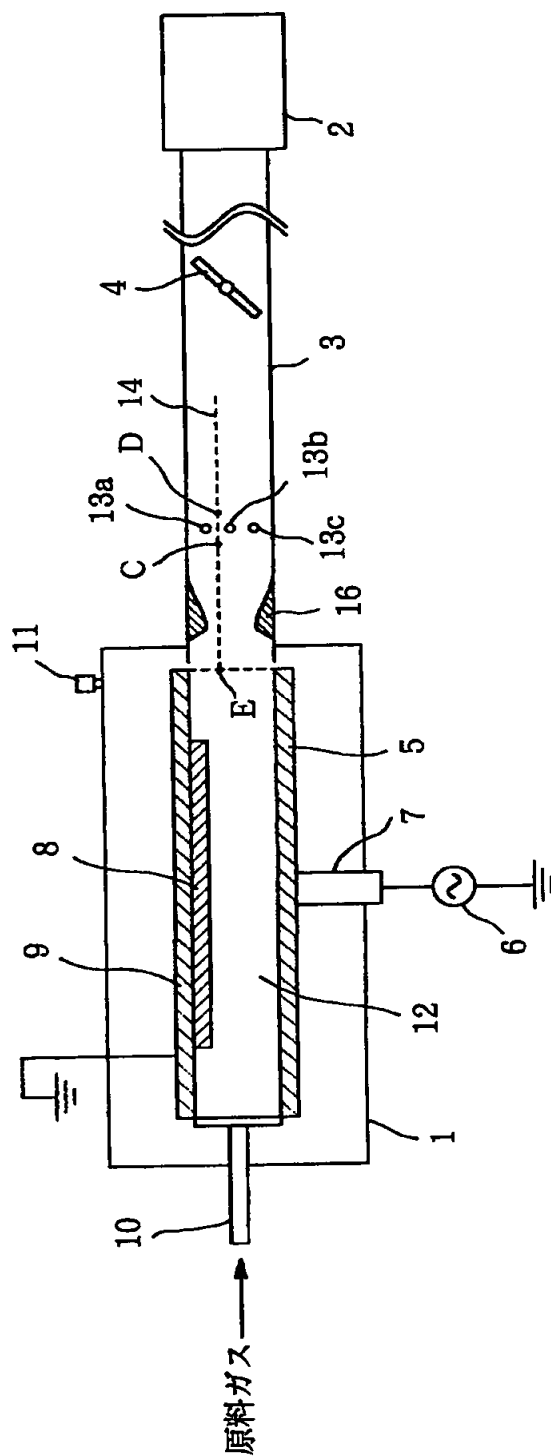
【図 1】



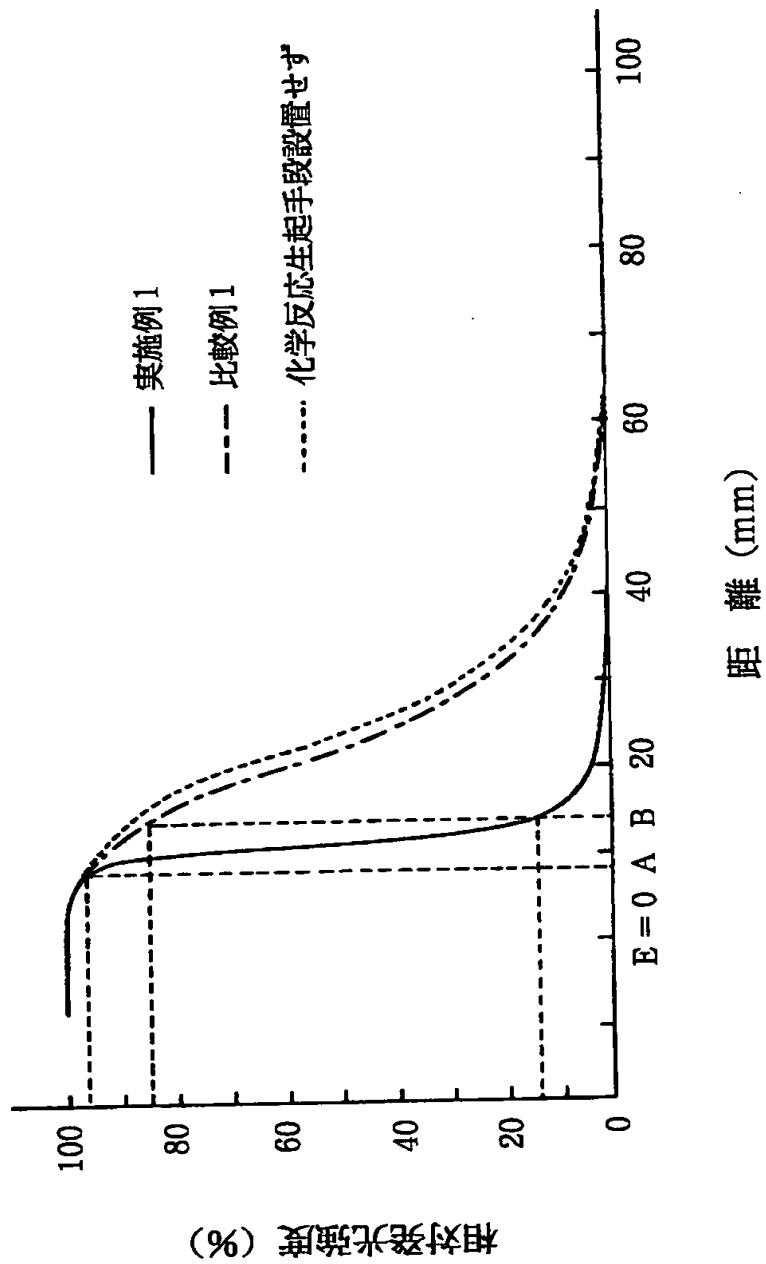
【図 2】



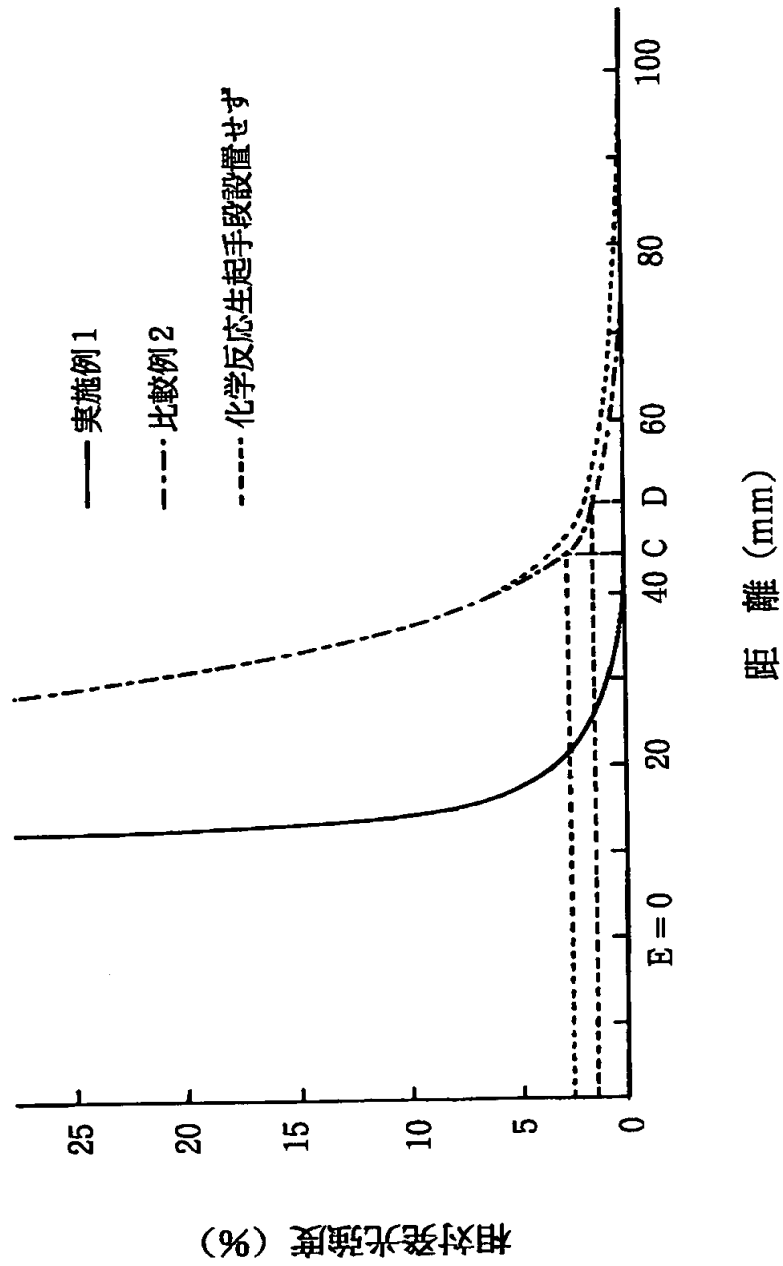
【図 3】



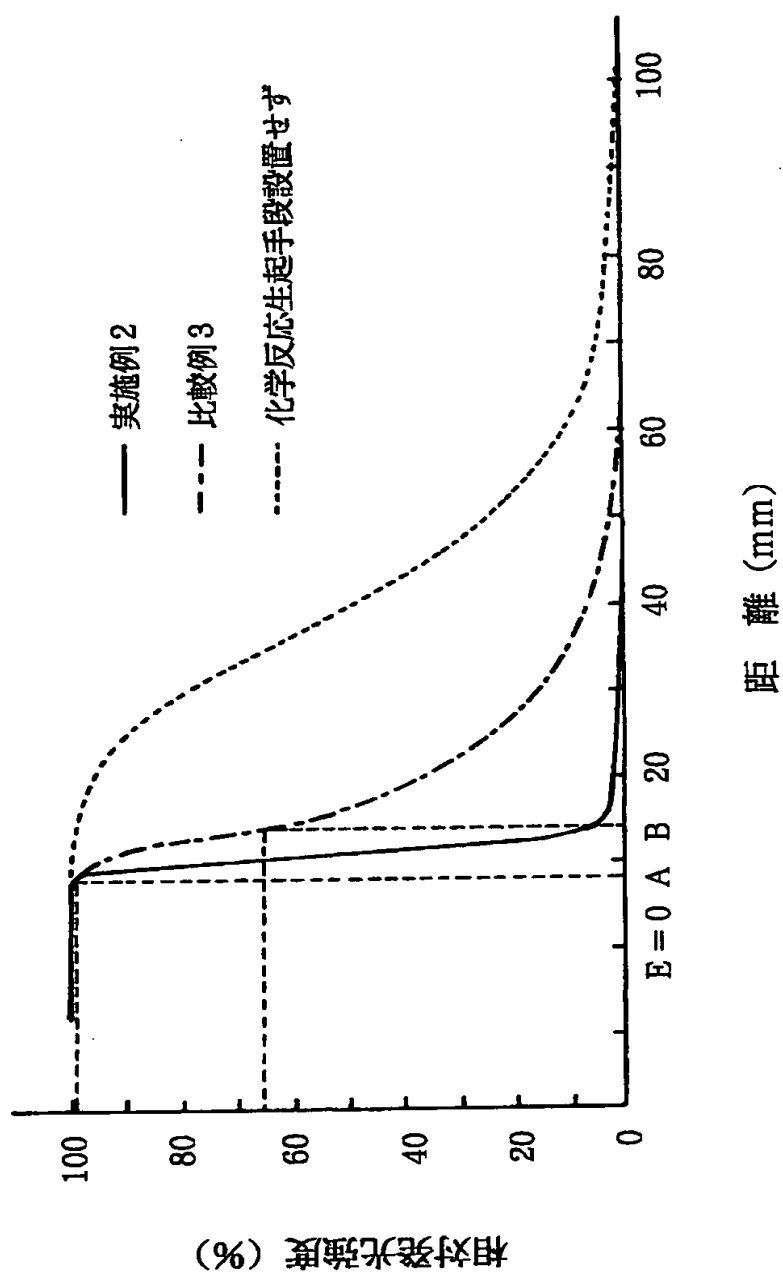
【図 4】



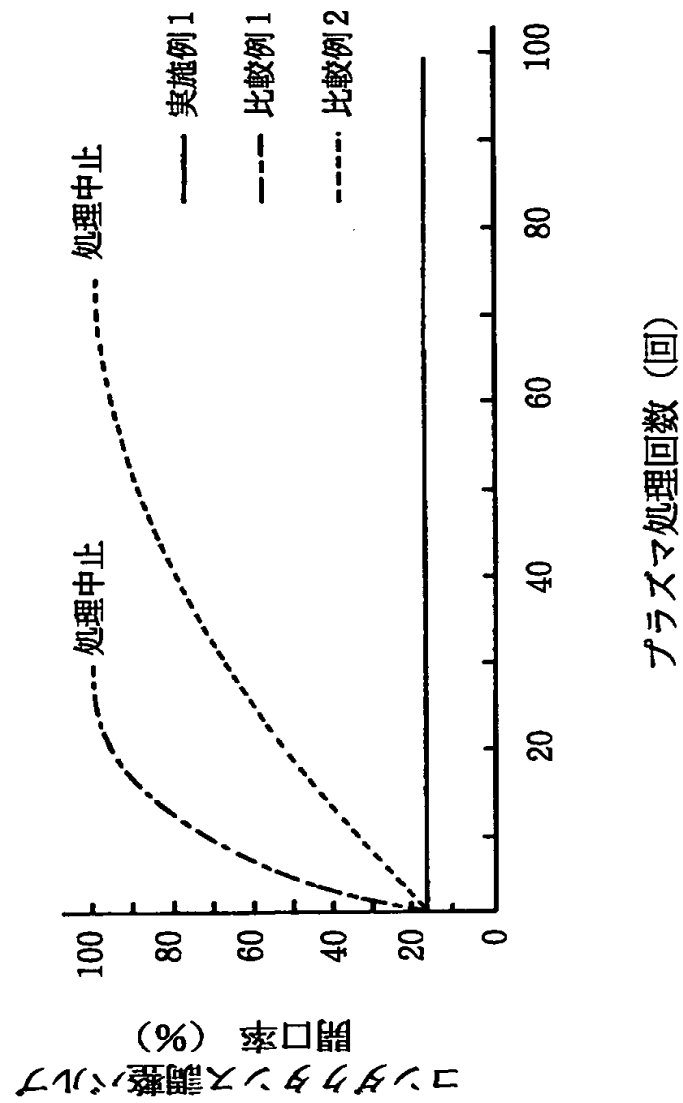
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プラズマ処理において、未反応ガスや副生成物を効率良く分解し、排気配管やバルブ、ポンプへの副生成物の堆積を防止して、長期間メンテナンスが不要な方法を提供する。

【解決手段】 排気配管 3 内に、化学反応生起手段 1 3 a～1 3 c を配置し、該手段によってプラズマ処理チャンバー 1 から排出されたプラズマを 5 0 % 以下に減衰する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社